

蛭石-玻璃复合密封材料用于固体氧化物燃料电池封接性能

郭梦媛^{1,2}, 吴云飞^{1,2}, 李 杰², 于明浩^{1,2}, 葛 奔^{1,2}, 熊星宇^{1,2}, 杨志宾^{1,2}

(1. 北京怀柔实验室, 北京 101499; 2. 中国矿业大学(北京)固体氧化物燃料电池研究中心, 北京 100083)

摘 要: 基于 K-Na-Ca-Ba-Si 硅酸盐玻璃, 分别添加 5%(质量分数)、10%、15% 蛭石粉末研制 3 种蛭石-玻璃复合密封材料应用于固体氧化物燃料电池(SOFC), 表现出了优良的气密性能和耐铬侵蚀性能。其中, 玻璃添加 10% 蛭石制备的复合密封材料(GV10)应用于纽扣电池测试, 在 750 °C 时开路电压稳定在 1.1 V 左右, 气密性测试也证明其具有低的气体泄漏速率, 进气压力为 7 kPa 时, 气体泄漏速率为 0.003 1 sccm·cm⁻¹。随着操作温度降低, 气密性升高, 700 °C 进气压力为 7 kPa 时, 气体泄漏速率仅为 0.001 9 sccm·cm⁻¹, 这与密封材料热膨胀系数曲线分析发现样品 GV10 软化温度(538 °C)较低有关, 降低操作温度可以防止玻璃过度软化, 提高密封性能。进一步使用扫描电子显微镜和能量色散型 X 射线谱仪, 进行微观形貌和密封界面线扫描, 分析表明, 片层状的蛭石颗粒嵌入玻璃中可以显著抑制 Cr 元素向密封材料中扩散, 并有助于密封材料获得低气体泄漏速率并提高断裂韧性。蛭石-玻璃复合密封材料是具有潜力的 SOFC 密封材料。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 密封材料; 硅酸盐玻璃; 蛭石; 界面相容性

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-3003-10

网络出版时间: 2025-09-03



固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种可以直接将化学能高效、环境友好地转化成电能的全固态发电装置^[1], 通常在较高的工作温度下运行(600~800 °C)。其中, 陶瓷电池-金属连接体高温异相密封是 SOFC 的卡脖子技术^[2-3]。

按密封材料和相邻组件之间的连接状态, 将密封材料分为压缩型密封材料和粘接型密封材料。压缩型密封方式对密封材料的热膨胀匹配性要求较低, 密封材料与相邻组件不需要粘结, 容易更换。然而, 在 SOFC 运行期间, 需要施加恒定的压力才能满足气密性要求, 使电堆质量增加。粘接型密封是目前国内外广泛采用的密封方式, 靠粘结力将 2 种相邻组件结合在一起, 因此, 需要密封材料与相邻组件具有良好的润湿性和热膨胀匹配性。粘接型密封材料主要包括钎焊金属材料(如铜焊、银焊等方式)、玻璃、微晶玻璃和陶瓷-玻璃复合密封材料等^[4-7]。玻璃、微晶玻璃和陶瓷-玻璃等材料因具有易大规模制备、操作简单、造价低廉等优点, 是最常用的密封材料^[8-9]。

然而单一纯玻璃适用于较窄的温度区间, 耐温度梯度变化能力较差, 容易因热应力分布不均, 导致出现裂纹。将单一纯玻璃制备成玻璃基复合密封材料, 有望提高密封材料的热稳定性, 从而提高气密性能。

近年来, 许多研究通过添加 Al₂O₃、La₂O₃ 等陶瓷材料, 促进玻璃析晶制备微晶玻璃(玻璃陶瓷)来克服玻璃固有的脆性和裂纹扩展, 提高长期稳定性。此外, 通过在玻璃中添加氧化物可以提高密封可靠性。据报道, BaO-CaO-SiO₂ 玻璃基体中添加 ZrO₂ 后玻璃的结晶速度减缓, 密封材料缓慢析晶可以使其在高温使用的初期阶段具有一定弹性^[10]。Guo 等^[11] 基于具有自愈合特性的碱金属硅酸盐玻璃, 证实添加 ZrO₂ 颗粒制备复合密封材料能够提高密封材料的软化温度(T_s), 表现出好的相结构稳定性和界面相容性。此外, 据报道在 BaO-Al₂O₃-CaO-SiO₂ 玻璃中添加 40% (质量分数)氧化钇稳定氧化锆(YSZ)能降低玻璃的孔隙率, 提高与连接体(Crofer 22 APU)界面的结合性^[12]。玻璃中添加 YSZ 陶瓷颗粒可以抑制高温密封玻璃基体中的裂纹扩展情况^[13],

收稿日期: 2025-03-24。 修订日期: 2025-04-21。

基金项目: 国家自然科学基金(52072405)。

第一作者: 郭梦媛(1993), 女, 博士, 助理研究员。

通信作者: 杨志宾(1982), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-24. Revised date: 2025-04-21.

First author: GUO Mengyuan (1993-), female, Ph.D., Assistant Researcher.

E-mail: gmy_2016@163.com

Correspondent author: YANG Zhibin (1982-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yangzhibin0001@163.com

从而获得良好的气密性和长期稳定性^[14]。

除在玻璃中添加 ZrO_2 之外, 结构稳定、价格低廉的 Al_2O_3 用作密封材料添加剂也受到了广泛关注。研究表明, 高温下 Al_2O_3 进入玻璃网络结构中可以提高玻璃网络结构强度^[15] 和玻璃化转变活化能。Guo 等^[16]发现高温下部分超细 Al_2O_3 颗粒进入玻璃网络结构中, 促进玻璃基质析出 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 晶体, 使玻璃网络形成三维“框架”结构, 能够减少玻璃网络中自由移动的离子数量, 稳定玻璃的网络结构, 提高玻璃网络强度, 获得了高气密性。此外, 部分 Al_2O_3 颗粒镶嵌进玻璃基质中, 分别在氧化和还原气氛下, 密封材料表面和界面处与铬物种[如 CrO_3 、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$]的化学反应活性均较低, 减少有害铬酸盐(如 BaCrO_4)的生成, 避免界面脆化, 显著提高界面相容性, 进而提高密封可靠性^[17]。除 Al_2O_3 外, 近期发现在玻璃中添加莫来石纤维材料可以显著提高密封材料的机械强度, 进而提高封接稳定性, 具有较好的耐热循环性能^[18–19]。

然而, 玻璃基复合密封材料在热循环过程中容易产生裂纹, 针对密封材料的裂纹扩展问题, 有学者研究了易于更换, 并且与相邻组件热膨胀系数 (CTE) 匹配性要求较低的压缩性密封材料, 该类型的密封材料在高温下, 鲜有因热应力引起的裂纹被报道^[20–21]。但是, 研究发现传统云母材料在热处理后层间结合力降低, 高温热处理后甚至发生层间结构剥落, 降低了云母材料的气密性^[22]。蛭石作为另一种与云母结构相似的层状硅酸盐黏土矿物, 在高温密封过程中表现出比云母更优秀的气密性^[23]。这是由于蛭石含有层间水, 高温加热后变为膨胀蛭石, 挠曲状的层间结构堵塞了气体泄漏通道, 使蛭石片层间具有更强的约束性和结合性。

本工作基于以上研究, 将玻璃材料与蛭石材料的优点结合, 基于玻璃材料添加片状蛭石颗粒, 开发蛭石–玻璃复合密封材料, 并对复合密封材料的热性能、气密性和微观形貌进行分析表征。

1 实验

1.1 样品制备

以天然长石矿物为基础, 添加 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 BaCO_3 以及少量的 TiO_2 制备碱金属氧化物硅酸盐玻璃。将上述粉末混合均匀装入氧化铝坩埚中, 置于马弗炉以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 高温熔融后倒入去离子水中骤冷淬火, 淬火后的玻璃块使用去离子水洗涤 3

次, 破碎、球磨、烘干并过 200 目筛网, 得到玻璃样品粉末命名为 G0。玻璃中 SiO_2 含量为 64.32%(质量分数), 碱金属氧化物 K_2O (10.78%)和 Na_2O (6.76%)总含量高于 17%。碱土金属氧化物 BaO 为 5.13%和 CaO 为 5.17%。另外还有 Al_2O_3 (5.74%)、 TiO_2 (0.96%)、 MgO (0.69%)、 Fe_2O_3 (0.12%), 微量氧化物如 P_2O_5 、 SrO 、 Cr_2O_3 和 ZnO 含量均小于 0.1%, 是来自于天然长石中的杂质^[7]。

称取 5%(质量分数)、10%和 15%在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 20 h 后的天然蛭石粉末与样品 G0 玻璃粉末混合, 分别加入无水乙醇球磨 12 h 后, 置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h 并研磨过 200 目($75\text{ }\mu\text{m}$)筛网, 制备蛭石–玻璃复合密封材料, 分别命名为样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15, 组成成分如表 1 所示。

表 1 样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 粉末组成
Table 1 Compositions of GV5, GV10 and GV15

Sample	w(Vermiculite)/%	w(G0)/%
GA5	5	95
GV10	10	90
GV15	15	85

w is mass fraction. G0 is composed of 64.32% SiO_2 , 10.78% K_2O , 6.76% Na_2O , 5.13% BaO , 5.17% CaO , 5.74% Al_2O_3 , 0.96% TiO_2 , 0.69% MgO , 0.12% Fe_2O_3 , and trace oxides ($<0.1\%$) including P_2O_5 , SrO , Cr_2O_3 , and ZnO .

1.2 实验

1.2.1 样品预处理 探究密封材料与连接体界面相容性所用不锈钢基材为商用 Fe–16Cr(SUS430 FSS)。为保证实验材料的可靠性, 对 SUS430 的组成成分进行分析, 主要组成成分见表 2。

表 2 不锈钢 SUS430 的化学组成成分
Table 2 Chemical composition of SUS430 stainless steel

Element	Fe	Cr	Mn	Si	Ni	C	P	S
w/%	80.46	17.0	1.00	0.75	0.60	0.12	0.040	0.03

将 SUS430 不锈钢片依次使用 400、800 目和 1000 目的 SiC 砂纸打磨并抛光, 去除不锈钢表面的氧化层。随后, 将打磨抛光后的不锈钢片使用无水乙醇超声清洗 3 min 后置于烘箱中烘干。通过流延法制备密封材料生坯, 并剪裁为不锈钢片尺寸, 置于 2 片不锈钢片之间, 制备连接体/密封材料试样, 如图 1 所示。

为分析密封材料与连接体之间高温界面相容性, 实验模拟电堆运行环境, 将试样在空气中以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h, 目

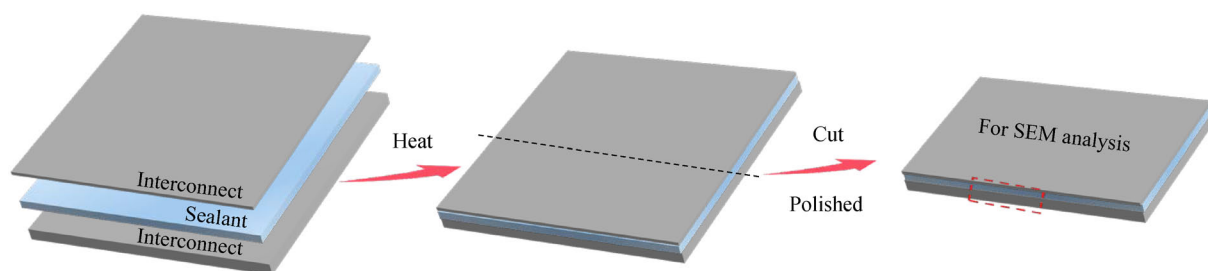


图 1 连接体/密封材料试样制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of interconnect/sealing material sample

的是使密封材料在高温下软化,降低密封材料的黏度,提高密封材料与相邻组件之间的润湿性,使密封材料与 SUS430 不锈钢片具有较好的结合性。再以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率降温至 SOFC 的运行温度热处理一定时间。热处理结束后,将 SUS430/密封材料试样进行切片和抛光,分析试样横截面微观形貌和界面结合情况,评价 SUS430/密封材料界面元素扩散情况和化学相容性。

密封材料粉末和有机胶水(由乙基纤维素和松油醇按质量比 4:96 混合均匀制备),以质量比 2.5:1.0 均匀混合制备复合密封材料胶体,用于气密性测试。

1.2.2 热膨胀系数测试 密封材料的 CTE 通过热膨胀仪(PZY-III-1000)获得。首先,称取一定量的密封材料粉末干压制备 $25\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的长方体样品条,以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将样品条预烧至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然后,将样品条从室温以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率升温到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,热膨胀仪记录密封材料的线性长度变化情况,通过式(1)计算获得不同密封材料的热膨胀系数。

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (1)$$

式中: α 为线性热膨胀系数, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ 或 K^{-1} ; L 为样品条的初始长度, mm; ΔL 为样品条在高温下的长度变化量, mm; ΔT 为测试过程中的温度变化量, $^{\circ}\text{C}$ 或 K。

1.2.3 相结构转变分析 通过 X 射线衍射仪(X'Pert PRO)用 $\text{Cu-K}\alpha$ 扫描射线记录 X 射线衍射(XRD)图案,扫描范围 2θ 为 5° 至 90° ,扫描速率为 $10\text{ }(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 。测试后获得的数据通过 Jade 6 软件分析,并与标准 PDF 卡片中的数据对比,分析密封材料样品的相结构转变情况。

1.2.4 微观结构和界面相容性分析 密封材料的微观结构主要通过型号为 JSM-7800 F(Prime)的扫描电子显微镜(SEM)在工作电压 5 kV 下分析表征。

使用能量色散型 X 射线谱仪(EDS)(INCA X-MAX)探究复合密封材料的元素分布情况;同时,也可以分析密封材料分别与陶瓷电池和合金连接体之间的界面元素扩散情况,评价密封材料与相邻组件之间的界面相容性。

1.2.5 气密性分析 密封材料的气密性采用自搭建的高温气密性检测系统进行测试分析,检测系统流程图在之前报道中进行了详细说明^[16]。该系统主要由 2 部分组成:气密性测试装置和高温密封组件。气密性测试装置中设置储气罐作为进入系统气体的缓冲罐,设置压力表检测缓冲罐中的压力变化,防止进入测试系统的气体压力过大破坏测试样品。压力表连接到计算机,记录高温密封装置内的气体压力变化情况。密封材料的长度为 16 cm ,宽度为 0.5 cm 。气密性测试系统的等效内容积约为 69.8 cm^3 。实验过程中为了安全起见,使用 N_2 代替 H_2 来测试密封材料的气体泄漏速率,测试前对装置气密性进行检测。

1.2.6 电池开路电压测试 为了评估密封材料在 SOFC 实际应用过程中的气密性情况,用制备好的密封材料胶将电池片密封在自搭建的电池性能测试装置上,进行开路电压(OCV)测试。空气作为阴极气体, $3\%\text{ H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 作为燃料气,从进气口通过 Al_2O_3 管输送至电池阳极。密封材料涂覆在电池与 Al_2O_3 管之间,防止阳极气体发生泄漏,使用 Arbin 电化学工作站在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 OCV 长期稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 热膨胀系数分析

蛭石中的铝元素含量丰富,同时蛭石颗粒的片层结构可以作为支撑结构,降低高温高压下密封材料软化、挤出或流失的风险。因此,将蛭石颗粒作为添加剂制备蛭石-玻璃复合密封材料具有潜在的应用价值。

天然蛭石粉末在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 20 h ,防止天然

蛭石粉末中的部分矿物质在高温使用过程中分解,影响密封稳定性。蛭石粉末样品的微观形貌和粒度分布情况如图 2 所示。图 2a 蛭石粉末颗粒呈明显的片层状结构。颗粒尺寸不均匀,一些较小的颗粒附着在大颗粒表面,大颗粒分布疏松分散均匀,颗粒之间无团聚。如图 2b 所示,粉末粒径 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 6.2、24.4 μm 和 58.1 μm 。蛭石颗粒密度较轻,颗粒易破碎,这与蛭石颗粒片层结构低的结合力有关。

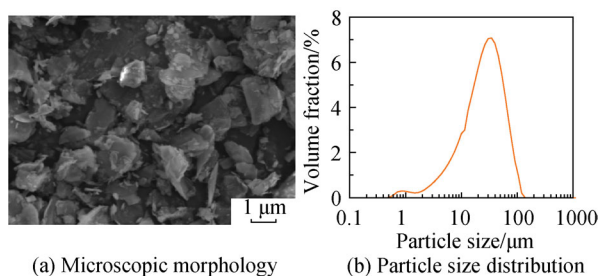
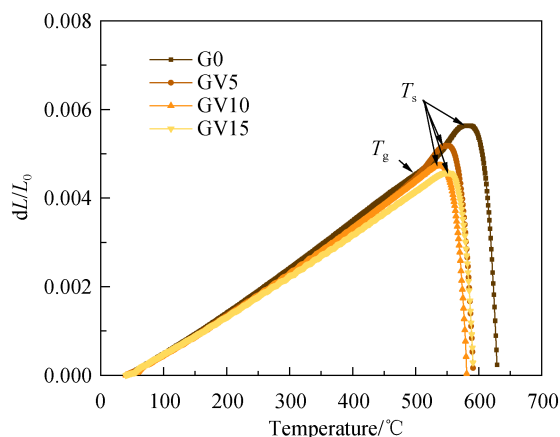


图 2 天然蛭石粉末的微观形貌和粒度分布

Fig. 2 Microscopic morphology and particle size distribution of natural vermiculite powder

密封材料的玻璃化转变温度(T_g)和软化温度(T_s)是体现材料热力学行为的关键参数,低于 T_g 玻璃表现为硬脆的固态;高于 T_g 材料逐渐软化,可发生缓慢的塑性变形。 T_s 是玻璃从高弹态进入黏流态的温度。高于 T_s 时玻璃的黏度显著下降,材料在自身重力或外力作用下开始流动,表现出宏观塑性变形能力。图 3 展示了样品 G0、样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 的线性热膨胀曲线,CTE、 T_g 和 T_s 的值在表 3 中列出。随着蛭石粉末颗粒添加量增加,



T_s is softening temperature.

图 3 样品 G0、样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 从室温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的线性热膨胀曲线

Fig. 3 Curves of linear thermal expansions from room temperature to 700 $^{\circ}\text{C}$ of G0, GV5, GV10, and GV15 samples

表 3 样品 G0、样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 的热膨胀系数(α)、 T_g 和 T_s

Table 3 Coefficients of linear thermal expansion(α), T_g and T_s of G0, GV5, GV10, and GV15 samples

Sample No.	$\alpha \times 10^{-6} / \text{K}^{-1}$	$T_g / ^{\circ}\text{C}$	$T_s / ^{\circ}\text{C}$
G0	10.01	528	573
GV5	10.00	517	548
GV10	9.98	488	538
GV15	9.85		551

密封材料的 CTE 降低,同时 T_s 也逐渐降低。但是,据表 3 所示,样品 GV15 的 α 值仅比样品 G0 降低 $0.16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,添加蛭石颗粒对 α 的影响较小。值得注意的是,随着复合密封材料样品中蛭石含量升高, T_s 的变化尤为显著,样品 GV5 比样品 G0 的 T_s 降低 25 $^{\circ}\text{C}$,样品 GV10 比样品 G0 的 T_s 降低 35 $^{\circ}\text{C}$,同时,曲线上难以观察到样品 GV15 的玻璃化转变拐点,这是由于添加蛭石含量过高,玻璃的特性温度表现不显著。

2.2 相结构转变分析

密封材料的化学稳定性影响封接稳定性。蛭石、玻璃和复合密封材料粉末的 XRD 谱如图 4 所示。图 4a 中未经过热处理的天然粉末中的矿物质较多,包括蛭石(JCPDS 74-1732)、黑云母(JCPDS 88-2027)和顽辉石(JCPDS 73-1937)等,而经过 900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 20 h 后蛭石粉末中检测到明显地黑云母特征峰,在 $2\theta=6^{\circ}$ 左右的蛭石特征峰(002)消失。这与高温热处理过程中蛭石的 Si—OH 键脱除有关,使 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的组成结构被破坏。样品 G0 在室温时是无定形态,如图 4b 所示。但值得注意的是,800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 50 h 后,样品 G0 中检测到 K[AlSi₃O₈] (JCPDS 80-2108)晶体衍射峰。玻璃结构中部分 Si⁴⁺ 被 Al³⁺ 取代,使玻璃网络中出现多余的负电荷,促使半径较大的 K⁺ 进入网格,形成 K[AlSi₃O₈] 晶体。构成 K[AlSi₃O₈] 晶体的所有氧元素形成桥氧键,使晶体形成三维“框架结构”,这在以前的工作中进行过详细阐述^[16]。

图 4c~图 4e 分别展示了样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 经过热处理后相结构转变情况。随着样品 G0 中添加的蛭石含量升高,复合密封材料中的析晶程度升高。但值得注意的是,添加 5%蛭石时,玻璃基质析晶不明显;添加 10%蛭石时,随着热处理时间增加,玻璃基质析晶明显,并检测到蛭石样品热处理后顽辉石和黑云母的特征峰;蛭石添加量达到 15%时,玻璃析晶现象更明显。复合密封材料的相结构变化整体表现受到玻璃结构变化的影响,蛭石作为添加剂表现出了稳定的高温热性能。

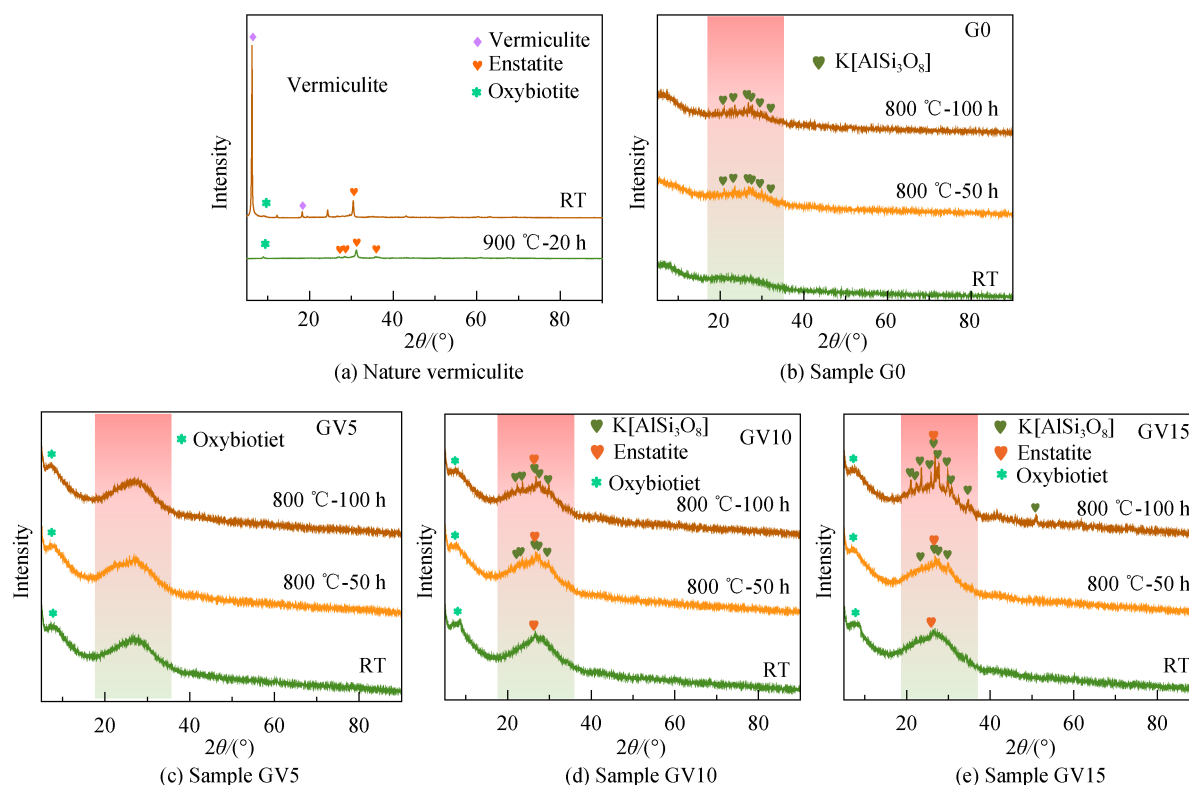


图 4 样品在室温和热处理后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples held in the air at room temperature (RT) and after heat treatment

2.3 气密性分析

在电池的运行过程中,密封材料的气密性对电池性能起到至关重要的影响。密封材料的气密性可以通过气体泄漏速率进行评价,也可以通过电池运行过程中 OCV 结果反映密封材料的封接性能,单电池的 OCV 测试能够更加真实地反映密封材料在 SOFC 中的适用性。实验采用 Ni-YSZ 阳极支撑电池,3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 作为燃料气测试电池 OCV,样品 G0、样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 在 750 °C 的测试结果如图 5 所示。

样品 GV5 的 OCV 发生明显波动,这可能是由于样品 GV5 具有低的 T_s ,在 750 °C 时玻璃基质发生过度软化现象,同时,嵌入玻璃基质中的蛭石颗粒太少不足以支撑密封层结构,使样品 GV5 在高温使用过程中玻璃基质流失,易出现气体泄漏通道。然而,玻璃的自愈合特性又使密封层中微裂纹等气体泄漏通道在玻璃基质软化过程中愈合,导致样品 GV5 的 OCV 发生波动。样品 G0 的 T_s 高于样品 GV5 约 25 °C,750 °C 条件下 OCV 测试未发现明显波动,稳定性较好。随着测试时间增加,样品 GV10 和样品 GV15 的 OCV 在 900 min 保持稳定,尤其是样品 GV10 的 OCV 稳定在 1.1 V 左右,样品 GV15 的 OCV 稳定在 1.06 V 左右。样品 GV15 的 OCV 较低,推

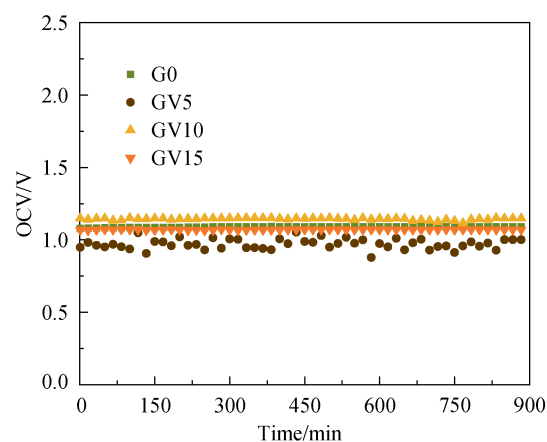


图 5 样品 G0、样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 用作密封材料在 750 °C OCV 测试 900 min 的结果

Fig. 5 Open-circuit voltage (OCV) test at 750 °C for 900 min sealing material by G0, GV5, GV10 and GV15 samples

测是由于玻璃中添加的蛭石颗粒过量,玻璃基质在高温软化后不能充分润湿和包裹蛭石颗粒,造成潜在的气体泄漏通道,影响密封材料的气密性,样品 GV10 表现出了优良的气密性能。

进一步的实验探究样品 G0 和样品 GV10 密封材料分别在 700、750 °C 和 800 °C 条件下的气体泄漏速率与进气压力之间的相关性,结果如图 6 所示。由图 6 可见,样品 G0 在 700 °C 和 750 °C 获得了比

800 °C 更高的气密性, 700 °C 进气压力为 9.7 kPa 时, 气体泄漏速率为 $0.003 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。样品 G0 在 800 °C, 进气压力为 9.7 kPa 时的气体泄漏速率升高至 $0.007 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$, 虽然高温下样品 G0 的气密性降低, 但此时依然满足气密性要求。样品 GV10 在进气压力为 7 kPa 时, 700、750 °C 和 800 °C 条件下样品 GV10 的气体泄漏速率分别为 0.0019 、 $0.0031 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.0073 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$, 随着进气压力升高, 样品 GV10 的气体泄漏速率升高, 在 700 °C, 样品 GV10 获得了比 750 °C 和 800 °C 时更低的气体泄漏

速率。由于样品 GV10 具有低的 T_g , 推测在 700 °C 时, 样品 GV10 密封材料已经发生软化, 此时蛭石颗粒镶嵌在玻璃基质中, 堵塞密封材料中潜在的气体泄漏通道, 从而获得低的气体泄漏速率, 当进气压力为 7.8 kPa 时, 样品 GV10 在 700 °C 条件下的气体泄漏速率也仅为 $0.0023 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在 800 °C 时, 进气压力在 6 kPa 的气体泄漏速率出现大幅度升高, 这是由于密封材料在高温时过度软化, 进气压力增大后, 蛭石中的孔结构暴露, 增加了样品 GV10 中的气体泄漏路径, 使密封性能降低。

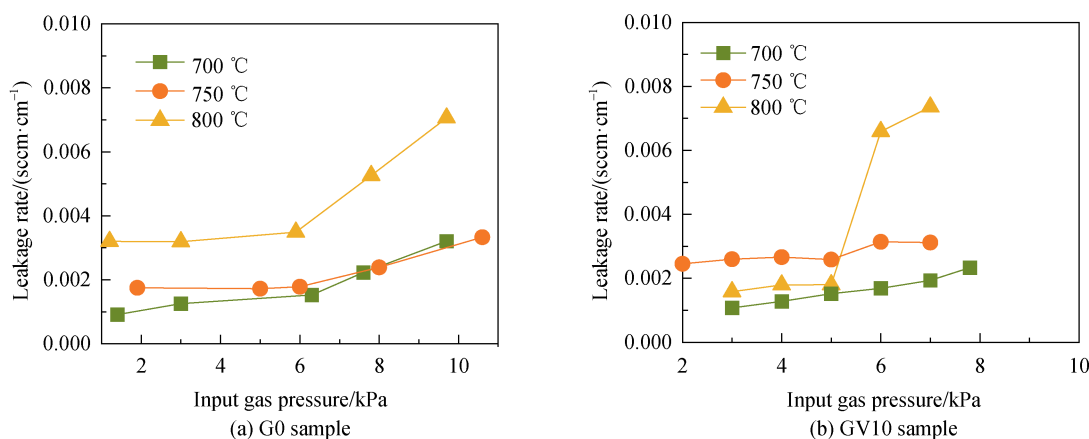


图6 样品 G0 和样品 GV10 在 700、750 °C 和 800 °C 时的气体泄漏速率与进气压力的相关性曲线

Fig. 6 Correlation between the gas leakage rates and the relative pressure of G0 and GV10 samples at 700, 750 °C, and 800 °C

2.4 界面微观形貌分析

密封材料封接失效通常归因于 2 种原因: 一是密封材料本身的致密性较低, 如果密封材料内部出现如裂纹、裂缝或孔洞等气体泄漏通道则会造成密封失效; 二是密封材料与相邻组件之间的结合性较差, 两相之间界面处将会发生气体泄漏, 因此, 密封材料在界面处的润湿性和粘结性也会直接影响封接气密性。分析密封材料的微观形貌, 以及密封材料与相邻组件之间的界面结合情况也是评价材料气密性的重要表征手段。图 7 展示了样品 G0、样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 3 种蛭石-玻璃复合密封材料在 750 °C 热处理 5 h 后复合密封材料以及复合密封材料与连接体界面处横截面微观形貌图片。

据图 7a~图 7d 所示, 随着蛭石添加量从 0 提高到 15%, 密封材料内部的孔隙率升高, 孔粗化程度加重, 这是因为复合密封材料生坯制备过程中蛭石颗粒重新吸水, 高温下部分水蒸气进入蛭石的片层结构中, 在水蒸气压的作用下, 蛭石颗粒体积膨胀造成复合密封材料中孔粗化和孔隙率升高现象。另外, 蛭石作为添加剂在玻璃中作为支撑结构, 玻璃

高温软化后未能全部润湿, 降温过程中受到应力作用形成孔结构, 也是微观相貌变化的潜在原因之一。与图 7b 所示样品 GV5 的微观形貌相比, 图 7c 和图 7d 所示样品 GV10 和样品 GV15 中孔结构增多, 具有潜在的气体泄漏风险。然而, 样品 GV5 内部大而深的孔结构虽然相对较少, 但是由于 T_g 较低, 在高温下易过度软化甚至熔融造成密封材料流失, 影响密封性能。值得注意的是, 如图 7e~图 7h 所示, 4 种密封材料与 SUS430 界面的结合情况良好, 两相界面处无明显裂纹, 这说明高温下蛭石-玻璃复合密封材料在 SUS430 基体上的润湿性和粘结性较好, 气体泄漏多发生在复合密封材料内部。

密封材料与相邻组件之间的粘结性除与密封材料在连接体和电池上的润湿性有关之外, 密封材料与相邻组件之间的化学稳定性也是决定界面密封效果的重要因素。尤其是, 研究发现密封材料与连接体材料易在高温下发生化学反应, 比如, 碱土金属元素易与连接体中的铬元素发生反应生成 BaCrO_4 和 SrCrO_4 等铬酸盐^[24-25], 这些铬酸盐的热膨胀系数与 SOFC 的其他组件失配, 在长期运行和热循环过程中会产生裂纹, 造成封接失效。

样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 3 种蛭石-玻璃复合密封材料与 SUS430 连接体在 750 °C 热处理

5 h 后, 界面处的横截面 EDS 线扫描结果, 如图 8 所示。由图 8 可见, 密封材料中的 Si、Ca、K、Na 和

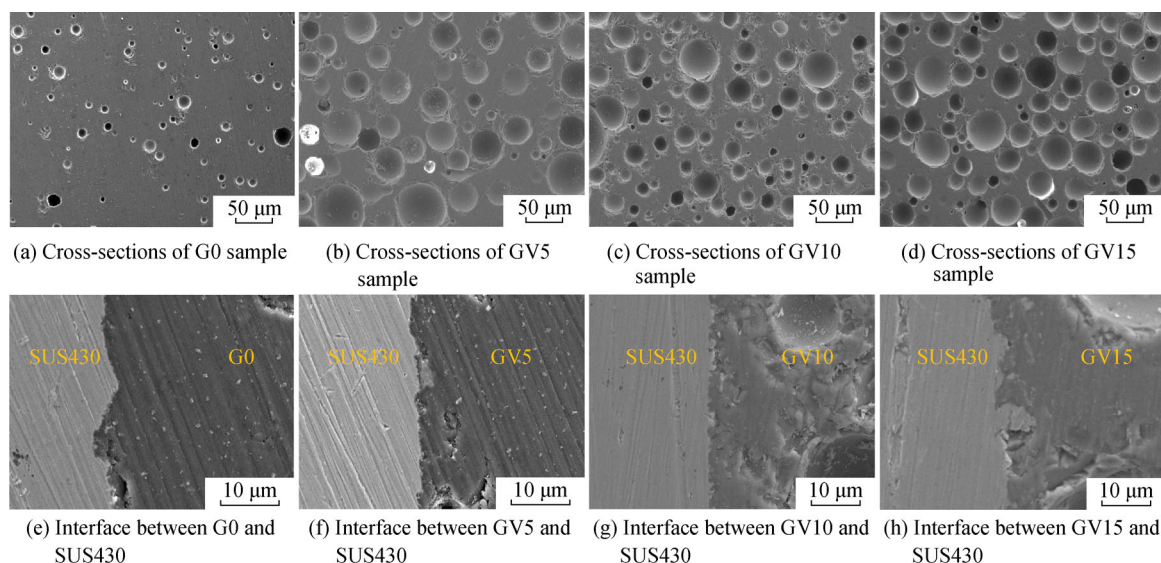


图 7 样品 G0、样品 GV5、样品 GV10 和样品 GV15 分别在 750 °C 空气中热处理 5 h 后的内部和与 SUS430 界面处的横截面微观形貌结果分析

Fig. 7 Microscopy morphology of the cross-sections of G0, GV5, GV10, and GV15 samples and the interface between sealants and SUS430 after heat treatment in air at 750 °C for 5 h

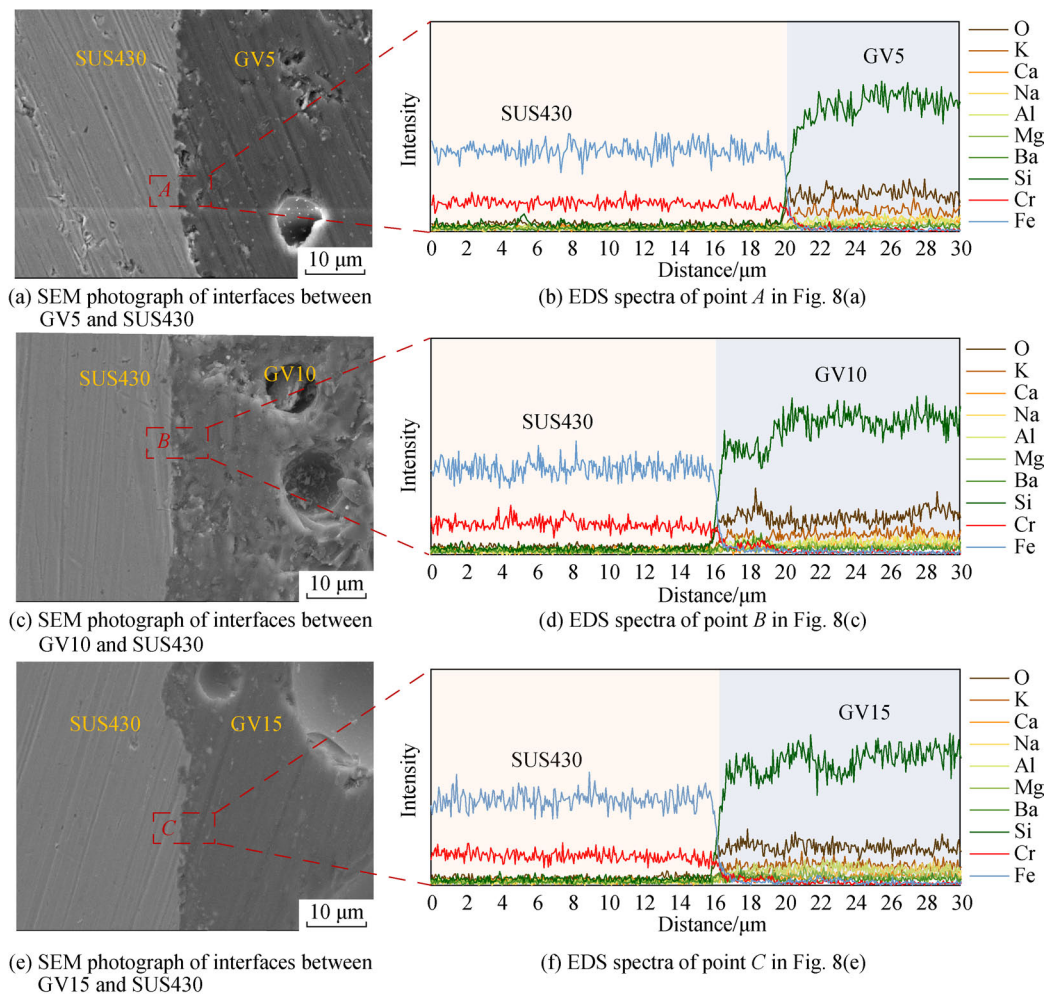


图 8 样品与 SUS430 在 750 °C 空气中热处理 5 h 后界面处的横截面 EDS 线扫描分析

Fig. 8 EDS line scan analysis of the interfaces between samples and SUS430 after heating treatment in air at 750 °C for 5 h

Mg 等元素向 SUS430 中扩散的现象不明显, 而连接体中的 Cr 元素向密封材料中有明显扩散, 图 8a 所示 Cr 元素向样品 GV5 中扩散 $4.88\ \mu\text{m}$, 图 8b 所示 Cr 元素向样品 GV10 扩散 $3.96\ \mu\text{m}$, 图 8c 所示 Cr 元素向样品 GV15 扩散 $3.83\ \mu\text{m}$, 说明蛭石-玻璃复合密封材料中随着蛭石含量增加, Cr 扩散程度减缓, 蛭石具有提高密封材料与连接体间的界面稳定性的作用。

蛭石-玻璃复合密封材料抑制 Cr 扩散和裂纹扩展原理图如图 9 所示。蛭石颗粒嵌入玻璃中, 阻挡连接体中的 Cr、Fe 等元素向密封材料中扩散。更重要的是, 片层状蛭石具有层间可逆膨胀的特性, 在玻璃中有调整热应力分布的潜在作用, 并桥联裂纹, 减缓裂纹扩展和增长, 是有潜力的 SOFC 用密封材料。

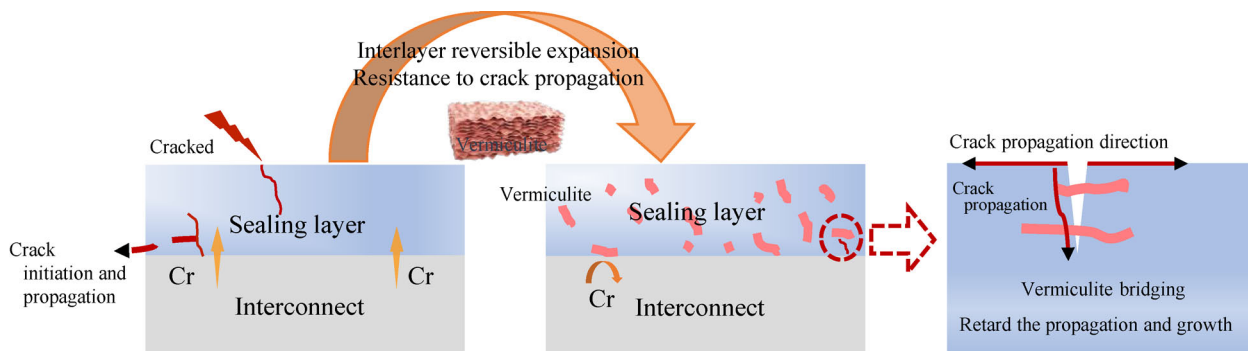


图 9 蛭石-玻璃复合密封材料抑制铬扩散和裂纹扩展原理示意图

Fig. 9 Schematic illustration of vermiculite-glass composite sealing material suppressing chromium diffusion and crack propagation

3 结论

在玻璃中分别添加 5%、10%、15%蛭石粉末制备蛭石-玻璃复合密封材料。3 种材料均具有与相邻组件匹配的热膨胀系数。其中, 蛭石含量为 10%制备的蛭石-玻璃复合密封材料(样品 GV10), 应用于纽扣电池密封获得了稳定的密封性能, $750\ ^\circ\text{C}$ 条件下 OCV 稳定在 $1.1\ \text{V}$ 左右。因其软化温度较低 ($538\ ^\circ\text{C}$), 在 $700\ ^\circ\text{C}$ 时获得了高于 $800\ ^\circ\text{C}$ 和 $750\ ^\circ\text{C}$ 的气密性, 当进气压力为 $7\ \text{kPa}$ 时, 样品 GV10 在 $700\ ^\circ\text{C}$ 的气体泄漏速率为 $0.0031\ \text{sccm}\cdot\text{cm}^{-1}$, 推测在 $700\ ^\circ\text{C}$ 时, 玻璃基质发生软化, 此时蛭石颗粒镶嵌在玻璃中, 封堵密封材料中潜在的气体泄漏通道, 从而获得低的气体泄漏速率, 而温度升高后玻璃基质软化, 暴露部分蛭石泄漏通道, 使气密性降低。进一步 SEM 分析发现 $750\ ^\circ\text{C}$ 热处理后密封材料与连接体界面无裂纹、粘结紧密, 因此该温度下依然满足 SOFC 运行过程中的密封需求。EDS 线扫描分析表明, 玻璃中添加蛭石颗粒可以显著减缓 Cr 元素向密封材料中扩散, 进而提高界面相容性, 提高封接可靠性。

参考文献:

[1] 吴佳佳, 陈希, 盛中一, 等. 可逆固体氧化物电池氢电极的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(12): 1755–1761.
WU Jiajia, CHEN Xi, SHENG Zhongyi, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(12): 1755–1761.

[2] 罗凌虹, 余辉, 黄祖志. 中温固体氧化物燃料电池封接玻璃的研究进展[J]. 无机材料学报, 2015, 30(2): 113–121.
LUO Linghong, YU Hui, HUANG Zuzhi. J Inorg Mater, 2015, 30(2): 113–121.
[3] 卢晶晶, 廖馥星, 任海森, 等. 应用于大尺寸平板型固体燃料电池电堆的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 基密封材料软化特性及其验证[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 20–25.
LU Jingjing, MIAO Fuxing, REN Haisen, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 20–25.
[4] TIWARI B, DIXIT A, KOTHIAL G P. Study of glasses/glass-ceramics in the SrO-ZnO-SiO_2 system as high temperature sealant for SOFC applications[J]. Int J Hydrog Energy, 2011, 36(22): 15002–15008.
[5] 苏惠, 吴也凡. 天然矿物制备 IT-SOFC 硼酸盐玻璃体系封接材料的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2012, 19(1): 1–5.
SU Hui, WU Yefan. China Ceram Ind, 2012, 19(1): 1–5.
[6] SALINIGOPAL M S, GOPAKUMAR N, ANJANA P S. Alkaline earth based borosilicate glasses as sealants in solid oxide fuel cell applications[J]. Silicon, 2020, 12(1): 101–107.
[7] GUO M Y, YANG Z B, LIU J M, et al. Feldspar-based $\text{CaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-BaO}$ silicate glass sealant for solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2021, 47(10): 14630–14634.
[8] LIU W N, SUN X, KHALEEL M A. Study of geometric stability and structural integrity of self-healing glass seal system used in solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2011, 196(4): 1750–1761.
[9] ERCENK E, YASAR T, DEMIRKIRAN S, et al. Glass-ceramic sealant with different alkali contents made from natural and waste materials for SOFC[J]. J Therm Anal Calorim, 2023, 148(10): 4015–4031.
[10] GROSS S M, KOPPITZ T, REMMEL J, et al. Joining properties of a composite glass-ceramic sealant[J]. Fuel Cells Bull, 2006, 2006(9): 12–15.
[11] GUO M Y, ZHANG X Q, LI Y, et al. High gas tightness ZrO_2 -added silicate glass sealant with low thermal stress for solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2023, 49(12): 19708–19716.

- [12] KOSIOREK M, ŻURAWSKA A, AJDYS L, et al. Glass–zirconia composites as seals for solid oxide cells: Preparation, properties, and stability over repeated thermal cycles[J]. *Materials*, 2023, 16(4): 1634.
- [13] WANG X C, LI R Z, YANG J J, et al. Effect of YSZ addition on the performance of glass-ceramic seals for intermediate temperature solid oxide fuel cell application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(16): 8040–8047.
- [14] GROß-BARNSICK S M, FANG Q, BATFALSKY P, et al. Post-test characterization of metallic materials and adjacent components in an SOFC stack after 34, 000 h operation at 700 °C[J]. *Fuel Cells*, 2019, 19(1): 84–95.
- [15] LI R Z, YANG J J, YAN D, et al. Performance of Al_2O_3 particle reinforced glass-based seals in planar solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 7504–7510.
- [16] GUO M Y, JIN Y Q, ZHANG R J, et al. Low leakage rate of silicate glass modified with Al_2O_3 for solid oxide fuel cell[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(7): 3264–3270.
- [17] GUO M Y, HAO W S, LIU X X, et al. Chemical compatibility of Al_2O_3 -added glass sealant with bare and coated interconnect in oxidizing and reducing environments[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(12): 5288–5297.
- [18] GE B, LIU X X, GUO M Y, et al. Performances of mullite fiber reinforced glass sealing materials applied to high temperature solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 92: 614–623.
- [19] GE B, LI J, LIU X X, et al. Effect of mullite fiber on the properties of glass composite sealing materials[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(19): 36503–36511.
- [20] GARAI M, SINGH S P, KARMAKAR B. Mica ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) based glass–ceramic composite sealant with thermal stability for SOFC application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(45): 23480–23488.
- [21] BRAM M, NIEWOLAK L, SHAH N, et al. Interaction of sealing material mica with interconnect steel for solid oxide fuel cells application at 600 °C[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(14): 5889–5896.
- [22] NGUYEN X V, CHANG C T, JUNG G B, et al. Study of sealants for SOFC[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(46): 21812–21819.
- [23] NGUYEN A N, MIRABEL L, DUCLAUX L, et al. Room temperature and high temperature sealing properties and compression properties of compressive gaskets made of micrometric vermiculite particles[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 114: 1–8.
- [24] ZHANG T, BROW R K, FAHRENHOLTZ W G, et al. Chromate formation at the interface between a solid oxide fuel cell sealing glass and interconnect alloy[J]. *J Power Sources*, 2012, 205: 301–306.
- [25] YANG Z G, MEINHARDT K D, STEVENSON J W. Chemical compatibility of barium–calcium–aluminosilicate-based sealing glasses with the ferritic stainless steel interconnect in SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(8): A1095.

Sealing Performance of Vermiculite–Glass Composite Sealing Materials for Solid Oxide Fuel Cell

GUO Mengyuan^{1,2}, WU Yunfei^{1,2}, LI Jie², YU Minghao^{1,2}, GE Ben^{1,2}, XIONG Xingyu^{1,2}, YANG Zhibin^{1,2}
(1. Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101499, China; 2. Research Center of Solid Oxide Fuel Cell, China University of Mining and Technology–Beijing, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Introduction Solid oxide fuel cells (SOFCs) can directly convert chemical energy into electrical energy with high efficiency and environmental friendliness. In the operation of SOFCs (at 600–800 °C), hydrogen and air are supplied to the fuel and oxygen electrodes, respectively. Gas-tight sealing components are critical for isolating these electrodes to prevent gas crossover and efficiency loss, ensuring safe operation. Ceramic cell-metal interconnect sealing represents a bottleneck technology for SOFCs. Glass is widely used as a sealing material due to its scalability, operational simplicity, and cost-effectiveness. However, monolithic glasses exhibit a narrow functional temperature range and a poor thermal gradient resistance, often developing cracks due to the uneven thermal stress distribution. Glass-matrix composite seals offer enhanced thermal stability and hermeticity. Also, stack operation faces some challenges during startup/shutdown cycles. While mica-based seals demonstrate a superior thermal cycling resistance, their interlaminar bonding strength degrades a post-annealing, leading to delamination and compromised gas tightness. Vermiculite as another layered silicate clay mineral with a structure similar to mica exhibits a better airtightness rather than mica in high-temperature sealing processes. This is because vermiculite contains an interlayer water, which turns into expanded vermiculite after high-temperature heating. The flexural interlayer structure blocks gas leakage channels, making the layers of vermiculite have greater constraint and bonding properties, thus having a potential for high-temperature sealing.

Methods A homogeneous mixture of SiO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KNO_3 , BaCO_3 , and minor TiO_2 was loaded into an alumina crucible, calcined at 1450 °C for 2 h at $5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, melted at a high temperature, and quenched in deionized water. The quenched glass block was washed, crushed, ground, dried, and sieved with a 200 mesh sieve to obtain a glass powder (labeled G0). A natural vermiculite powder heat-treated at 900 °C for 20 h was blended with G0 at 5%, 10%, and 15% to prepare vermiculite–glass composite sealing materials (*i.e.*, designated as GV5, GV10, and GV15), respectively. Sealing material powder and organic binder (prepared by uniformly mixing ethyl cellulose and terpineol in a mass ratio of 4:96) were homogenized in a mass ratio of 2.5:1.0 to form a composite seal paste. This paste was applied between polished SUS430 stainless steel plates to prepare the specimens for high-temperature interfacial compatibility studies, and was also used in a custom-built high-temperature hermeticity testing apparatus.

Results and discussion The XRD patterns of the sealing material show that the crystallization degree of the composite sealing material increases with increasing vermiculite content in sample G0. The overall phase structure changes of the composite sealing material are affected due to the glass structure changes, and vermiculite as an additive exhibits stable high-temperature thermal properties.

The results of a further open circuit voltage (OCV) test at 750 °C show significant OCV fluctuations in sample GV5 possibly due to its low softening temperature (T_s), causing excessive softening of the glass matrix at 750 °C and forming gas leakage channels. However, the self-healing property of glass heals microcracks and other leakage channels during softening, leading to OCV fluctuations in sample GV5. Sample G0 has a T_s of 25 °C, which is higher than sample GV5, showing little OCV fluctuations at 750 °C with a good stability. The OCVs of samples GV10 and GV15 remain stable for 900 min, and sample GV10 stabilizes at 1.1 V and sample GV15 does at 1.06 V. The lower OCV of sample GV15 is presumably due to the excessive amount of vermiculite, where the glass matrix cannot fully wet and encapsulate vermiculite particles after high-temperature softening, creating potential leakage channels and affecting gas tightness, while sample GV10 exhibits an excellent gas tightness. The results of further gas tightness tests show that for sample GV10 at an inlet pressure of 7 kPa, gas leakage rates at 700, 750 and 800 °C are 0.0019, 0.0031 and 0.0073 sccm·cm⁻¹, respectively.

Increasing vermiculite content from 0 to 15% increases porosity and pore coarsening in the sealing material, possibly because vermiculite particles reabsorb water during green body preparation. At high temperatures, some water vapor enters the lamellar structure of vermiculite, and vermiculite particle expansion under a water vapor pressure causes pore coarsening and increases porosity. Based on the analysis of energy dispersive spectroscopy (EDS), vermiculite particles embed in glass blocked diffusion of Cr, Fe and other elements from the interconnect into the sealing material. More importantly, lamellar vermiculite with a reversible interlayer expansion potentially adjusts a thermal stress distribution in glass, bridges crack, slows crack propagation and growth, making it a promising sealing material for SOFCs.

Conclusions Three vermiculite–glass composite sealing materials were developed via incorporating 5%, 10%, and 15% vermiculite powder into a K–Na–Ca–Ba–Si silicate glass matrix and applied to SOFCs. These composites demonstrated excellent gas-tightness and chromium resistance. Among them, the composite with sample GV10 was tested in a button cell configuration, having a stable OCV of 1.1 V at 750 °C. The results of gas leakage tests confirmed its superior sealing performance, with a leakage rate of 0.0031 sccm·cm⁻¹ under an input gas pressure of 7 kPa. The gas tightness improved at lower operating temperatures. At 700 °C under the same pressure, the leakage rate decreased to 0.0019 sccm·cm⁻¹, which was attributed to a lower T_s (538 °C) of sample GV10. Reducing the operating temperature effectively mitigated excessive glass softening, thereby enhancing a sealing reliability. The further microstructural characterization by scanning electron microscopy and EDS revealed that the lamellar vermiculite particles embedded in the glass matrix significantly suppressed a chromium diffusion into the sealing material. This unique microstructure also contributed to reduced gas leakage rates and improved fracture toughness. Therefore, vermiculite–glass composite sealing materials could have a promising potential used as high-performance sealing candidates for SOFCs.

Keywords solid oxide fuel cell; sealing materials; silicate glass; vermiculite; interface compatibility

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



杨志宾，中国矿业大学（北京）/北京怀柔实验室教授，博士生导师。中国能源研究会优秀青年能源科技工作者，中国硅酸盐学会固态离子学分会理事、中国能源研究会燃料电池专委会与氢能专委会副秘书长、中国内燃机学会储能技术分会与中国材料与试验标准化委员会电解水制氢材料标准化分技术委员会副主任委员。先后主持国家重点研发计划、国家自然科学基金以及多项央企合作科研项目，发表 SCI 论文 130 余篇，授权发明专利 10 余项，获中国能源研究会能源创新奖一等奖，教育部技术发明奖二等奖等奖励。主要研究方向为氢能与固体氧化物电池技术。



郭梦媛，北京怀柔实验室助理研究员，研究方向为氢能与固体氧化物电池技术，主持国家自然科学基金青年科学基金项目（C 类，原名青年科学基金项目）。发表 SCI 论文 10 余篇，其中第一作者或通信作者在 *J. Eur. Ceram. Soc* 等期刊发表论文 6 篇，申请及授权发明专利 5 项。